Über

Oxyarylmekonine.

Von

Dr. WŁADYSŁAW WINKLER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545312_0063

Über

Oxyarylmekonine.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

WŁADYSŁAW WINKLER

aus Warszawa (Königr. Polen).

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1901

Kochanym Rodzicom

pracę tą poświęcam.

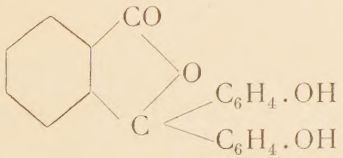
EINLEITUNG.

Das Phtalsäureanhydrid ist befähigt, sich mit Phenolen zu einer Klasse von Verbindungen zu kondensieren, deren ersten Vertreter Adolf Baeyer im Jahre 1871 auffand [1]. Die einfachste Verbindung dieser Art, das Phenolphtaleïn, entsteht z. B. nach der Gleichung :

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}O + 2\,C_6H_5OH = C_{20}H_{14}O_4 + 2\,H_2O$$

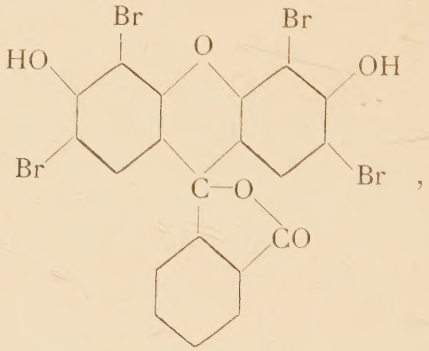
und zwar, wenn man ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid und Phenol bei 115°-120° mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt.

Genaue Angaben über die Phtaleïne, ihr Verhalten und ihre Konstitution veröffentlichte Baeyer erst im Jahre 1880, wo er nachwies [2], dass dem Phenolphtaleïn folgende Konstitutionsformel zuzuschreiben ist :

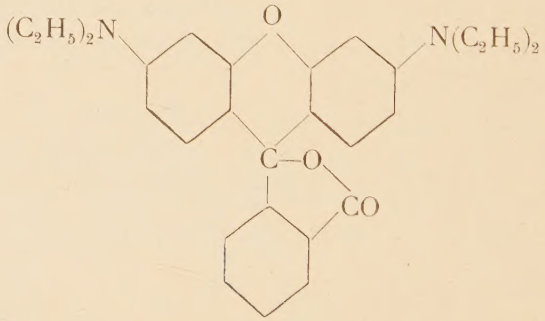


[1] Ber. d. D. chem. Ges. **4,** 558, 658.
[2] Ann. der Chem. **202,** 68.

Es ist allbekannt, dass zur Klasse der Phtaleïne wertvolle Farbstoffe gehören, welche aus mehrwertigen Phenolen, bezw. m-Diäthylaminophenol und Phtalsäureanhydrid erhalten werden, so das Eosin (ein bromiertes Resorcinderivat),



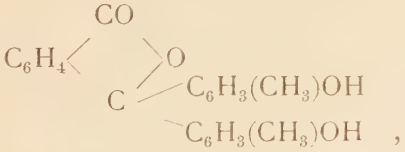
und das Rhodamin (Formel der Base),



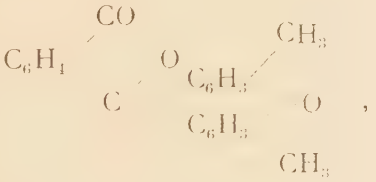
Infolgedessen sind die Kondensationsprodukte des Phtalsäureanhydrids mit mehrwertigen Phenolen sehr eingehend untersucht worden, während die entsprechenden Derivate aus einwertigen Phenolen noch verhältnismässig wenig studiert worden sind.

Ausser dem gewöhnlichen Phenol sind nur das ortho-[1] und das p-Kresol[2] wie auch das p-Äthylphenol[3] und die beiden Naphtole[4] in den Kreis der Untersuchung gezogen worden. Dabei hat sich ergeben, dass die Reaktionsprodukte zweierlei Art sind, nämlich solche, die analog der oben gegebenen Formel des Phenolphtaleïns konstituiert und in Alkalien löslich sind, und solche, deren Molekül die Elemente eines Moleküls Wasser weniger enthält, und die in Alkalien unlöslich sind.

Zu ersterer Klasse gehören ausser dem Phenolphtaleïn z. B. das o-Kresolphtaleïn,



zu letzterer Klasse das p-Kresolphtaleïnanhydrid,



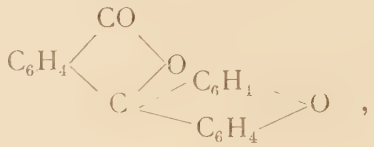
[1] Fraude, Ber. d. D. chem. Ges. **12,** 227; Baeyer und Fraude, Ann. d. Chem. **202,** 154.

[2] Baeyer und Drewson, Ann. der Chem. **212,** 390. Birukoff, Ber. d. D. chem. Ges. **20,** 2068.

[3] Auer, Ber. d. D. chem. Ges. **17,** 671.

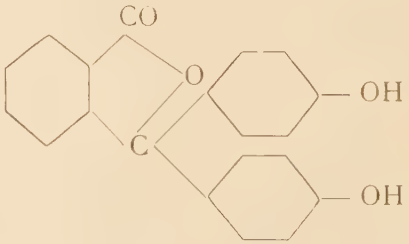
[4] Grabowski, Ber. d. D. chem. Ges. **4,** 661. Das β-Naphtol reagiert nicht.

und das sogenannte Phenolphtaleïnanhydrid,



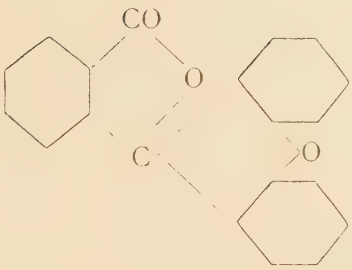
welches bei der Darstellung von Phenolphtaleïn als Nebenprodukt entsteht.

Die Verschiedenheit dieser beiden Klassen beruht nach Richard Meyer[1] darauf, dass bei der Kondensation der Rest des Phtalsäureanhydrids dem Phenolhydroxyl gegenüber entweder in die Para- oder in die Orthostellung eingreifen kann. Bevorzugt ist die Parastellung; doch kann daneben auch die Orthostellung besetzt werden — so beim Phenol selbst. Ist die Parastellung zum Phenolhydroxyl nicht frei, so kann der Eingriff des Phtalsäureanhydridrestes selbstverständlich nur in Orthostellung erfolgen — so beim p-Kresol. Ist letzteres der Fall, so findet eine sekundäre Wasserabspaltung statt unter Bildung eines γ-Pyronringes:



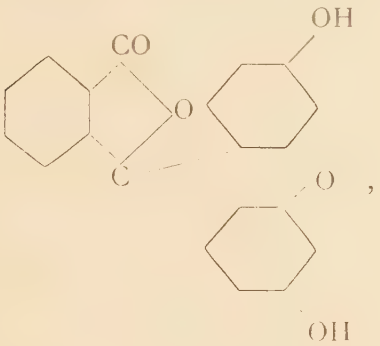
Phenolphtaleïn

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **24,** 1412; **25,** 1385 etc.



Sog. Phenolphtaleïnanhydrid.

Da der sauerstoffhaltige Ring auch im Fluoresceïn,

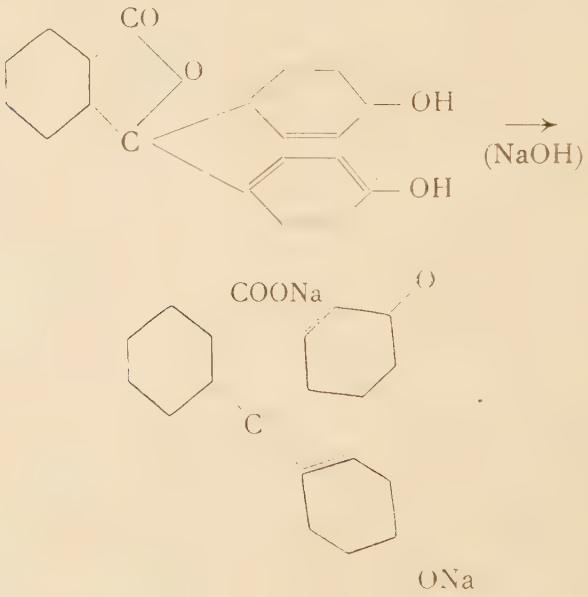


vorkommt, nannte R. Meyer das Phenolphtaleïnanhydrid in zweckmässiger Weise Fluoran.

Während über die Formel des Phenolphtaleïns selbst kein Zweifel mehr herrscht, wird die Konstitution der Phenolphtaleïnalkalisalze noch in sehr verschiedenem Sinne diskutiert. Das Phtaleïn selbst ist farblos, seine alkalische Lösung dagegen tief violett-rot gefärbt. Es ist daher kaum anzunehmen, dass die Alkalisalze dieselbe Konstitution wie das freie Phtaleïn besitzen. Zwar zeigen viele Alkalisalze eine tiefere Nuance als der zugehörige Farbstoff in

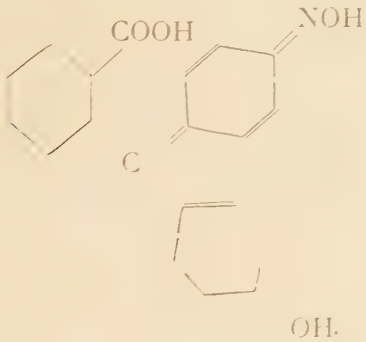
freier (saurer) Form; auch liefern manche farblose Substanzen schwach gefärbte Metallsalze. Dass aber eine ungefärbte Substanz beim Übergang in die Salzform eine so intensive Färbung annimmt, wie sie die Phenolphtaleïnalkalien besitzen, ohne dass jene dabei eine konstitutive Veränderung erfahren sollten, ist höchst unwahrscheinlich.

Diese Erwägung veranlasste Bernthsen[1] im Jahre 1892 zur Aufstellung der Hypothese, dass beim Lösen des Phenolphtaleïns in Alkali eine molekulare Umlagerung eintrete, durch welche aus dem dihydroxylierten Lacton das Natriumsalz einer monohydroxylierten Chinonmonocarbonsäure entstehe:



[1] Chemiker-Zeitung, **16**, 1957.

Bei einem solchen Oxylacton wäre die Färbung in alkalischer Lösung nicht auffällig. Unabhängig von Bernthsen war Dhenst [1] zu der gleichen Anschauung gelangt. Dieselbe erfuhr scheinbar eine experimentelle Bestätigung durch die Beobachtung Friedlaender's [2] dass das Phenolphtaleïn in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin reagiert unter Bildung eines Körpers, den Friedlaender als ein Oxim von der Formel



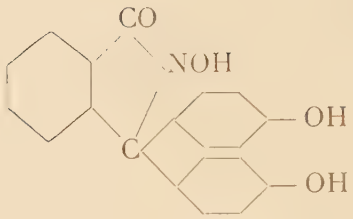
ansprach.

Allein bald stellten Herzig und H. Meyer [3] fest, dass das vermeintliche Oxim sich durchaus nicht wie ein solches verhält und wahrscheinlich ganz anders, nämlich im Sinne des Schemas

[1] Dehnst, Chemiker-Zeitung **17**, 654.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 174.

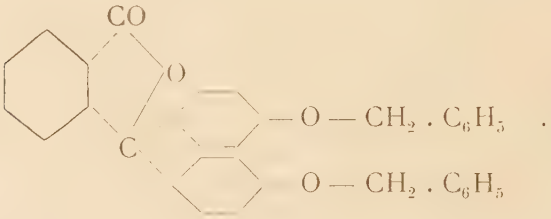
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 3258 und **29**, 138, sowie Monatshefte f. Chem. **17**, 429.



konstituiert ist.

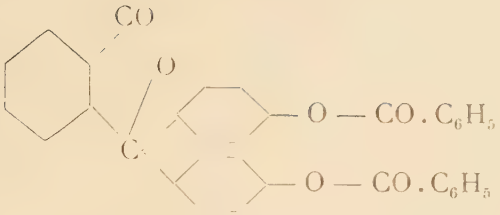
Damit fiel die wichtigste experimentelle Stütze der Bernthsen'schen Anschauung.

Anderseits wurde positiv nachgewiesen, dass das Phenolphtaleïn auch in alkalischer Lösung als Dioxylacton reagieren kann. So stellten Haller und Guyot [1] aus Phenolphtaleïnalkalien einen lactonartigen, in verdünnten Alkalien unlöslichen, in weissen Blättchen krystallisierenden Dibenzyläther her:

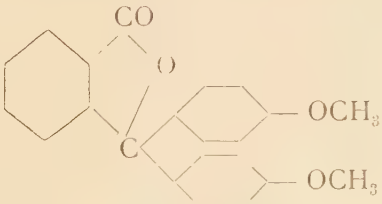


Bistrzycki und K. von Nencki [2] erhielten ferner beim Benzoylieren des Phenolphtaleïns in alkalischer Lösung ein alkaliunlösliches Dibenzoylprodukt,

[1] Compt. rend. **116,** 479; **120,** 296.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **29,** 131.



Herzig und Hans Meyer (l. c.) gewannen bei der alkalischen Alkylierung des Phenolphtaleïns den gleichfalls alkaliunlöslichen Dimethyläther,



Eine positive experimentelle Bestätigung hat die chinoide Formel des Phenolphtaleïns selbst bisher nicht gefunden [1].

Alle diese obigen Versuchsergebnisse sprechen gegen die Chinonformel des Phenolphtaleïns, ohne allerdings die Frage zu beantworten, warum die alkalische Lösung des Phenolphtaleïns gefärbt ist.

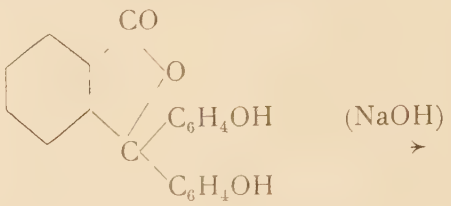
Das thut indessen die neueste Arbeit von Hans Meyer [2]. Derselbe sucht zu beweisen, dass beim Lösen des Phenolphtaleïns in wässrigen Alkalien eine

[1] Beim Tetrabromphenolphtaleïn wie auch beim Fluorescein und dessen Derivaten sind allem Anschein thatsächlich chinoide Abkömmlinge dargestellt worden, woraus sich aber kein sicherer Rückschluss auf das Phenolphtaleïn selbst ziehen lässt.

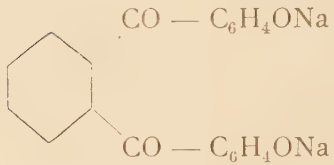
[2] Monatsh. f. Chem. **20**, 337.

tief greifende Umlagerung innerhalb des Moleküls stattfindet, indem das Alkalisalz eines Dioxydiketons entsteht im Sinne des folgenden Schemas:

I.



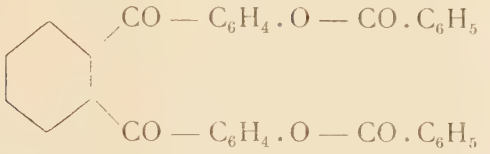
II.



Die von Hans Meyer angeführten Gründe sind sehr beachtenswert; dennoch dürfte seine Formel manchem Zweifel begegnen. Die Annahme, dass schon ganz verdünnte Natriumcarbonatlösung eine intermediäre Abspaltung des einen Phenolrestes herbeiführen sollte, wie sie die Formel II fordert, wird nicht leicht Anhänger finden; noch weniger die weiter notwendig werdende Annahme, dass das Einleiten von Kohlendioxyd in die kalte, gefärbte, alkalische Lösung (wobei Phenolphtaleïn regeneriert wird) die Rückwanderung des Phenolrestes an das erste Kohlenstoffatom bewirken sollte. Gegen die Formel II spricht ein Versuch Bistrzycki's[1]: Erwärmt man Hydrazinhydrat mit einer alkoholischen Lösung des oben erwähnten Dibenzoylphtaleïns (von Bistrzycki

[1] Nach gefälliger Privatmitteilung.

und von Nencki), dem seiner Entstehungsweise nach die Formel



im Sinne H. Meyer's zugeschrieben werden muss, so findet keine Reaktion statt, während doch ein Diketon leicht und glatt mit Hydrazin reagieren sollte.

Zum mindesten wird man sagen müssen, dass die Diketonformel Hans Meyer's weiterer Beweise bedarf, ehe sie auf eine allgemeine Annahme rechnen kann.

Inzwischen wird es sich empfehlen, solche Körper näher zu untersuchen, die dem Phenolphtaleïn analog, aber einfacher konstituiert sind. Als solche kommen zunächst die Mono-(oxyphenyl-)phtalide [1] von Bistrzycki und Oehlert in Betracht.

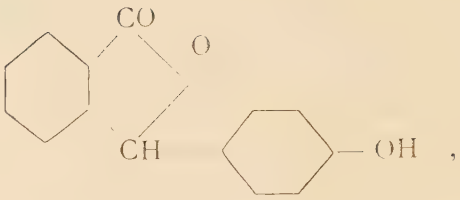
Diese Verbindungen sind zuerst erhalten worden bei der Kondensation von o-Phtalaldehydsäuren mit Phenolen vermittels 73 %-iger Schwefelsäure.

Später zeigten Bistrzycki und Litterer [2], dass bei vielen Phenolen die Anwendung von Zinntetrachlorid als wasserabspaltendes Mittel vorzuziehen ist.

Die Kondensationsprodukte, deren einfachster Vertreter das p-Oxyphenylphtalid,

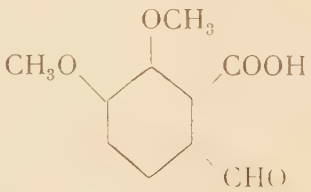
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 2632.

[2] Vergl. Litterer, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1901.



ist, unterscheiden sich von den Phtaleïnen wesentlich dadurch, dass sie sich in den Lösungen der Ätzalkalien farblos auflösen, und dass sie von wässriger Sodalösung erst beim Erhitzen aufgenommen werden. Die Produkte aus den einfachsten einwertigen Phenolen und o-Phtalaldehydsäure,

sind von den genannten Autoren bereits in grosser Vollständigkeit dargestellt worden. Dagegen waren von den analogen Derivaten der Opiansäure,



bisher nur diejenigen mit Phenol und mit m-Kresol sowie mit Resorcin bekannt, und auch diese, wenigstens die ersteren beiden, sind bei Verwendung der 73 % igen Schwefelsäure nicht leicht zu erhalten.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. A. Bistrzycki habe ich es unternommen, auch die anderen leicht zugänglichen (käuflichen) Phenole mit Opiansäure unter Verwendung von Zinntetrachlorid zu kondensieren und die Reaktionsprodukte nach verschiedenen Richtungen zu untersuchen.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

Die Opiansäure wurde nach den Angaben von Matthiessen und Forster[1] durch oxydative Spaltung des Narcotins mittelst Braunstein und verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Die o-Phtalaldehydsäure wurde entsprechend den Angaben von Graebe und Trümpy[2] gewonnen, indem Naphtalin mit Hilfe von Kaliumpermanganat zuerst zu Phtalonsäure oxydiert wurde, deren Natriumsalz, mit Natriumbisulfitlösung auf dem Wasserbade erwärmt, phtalaldehydsaures Natrium liefert[3]:

$$C_6H_4\begin{cases}CO-COOH\\COONa\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CHO\\COONa\end{cases} + CO_2 \quad .$$

Aus 100 g Naphtalin wurden 67 g Phtalonsäure

[1] Journ. of the Chem. Soc. of London. New Series **1**, 345

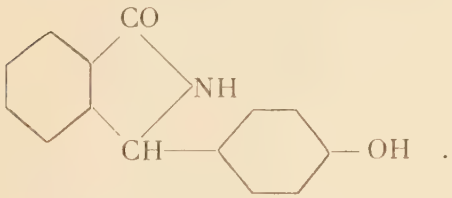
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 370, 375.

[3] Zunächst höchst wahrscheinlich in Form der Natriumbisulfitverbindung, durch deren Bildung eine weitere Veränderung der Phtalaldehydsäure verhindert wird.

und daraus 23 g reine, aus Benzol-Ligroin umkrystallisierte Phtalaldehydsäure erhalten.

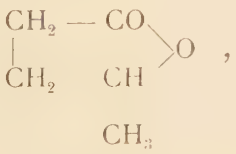
Das ortho- und das para-Kresol, die drei Xylenole, das Thymol, Carvacrol, Anisol wurden von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, käuflich bezogen.

exo-(p-Oxyphenyl-)phtalidimid,



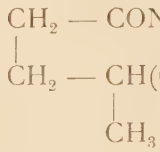
Die Einwirkung von Ammoniak auf Lactone ist zuerst von Fittig und seinen Schülern [1] untersucht worden. Dabei wurde festgestellt, dass das Ammoniak additiv aufgenommen wird. Die Reaktionsprodukte wurden von Fittig als Oxysäureamide angesprochen, während sie Anschütz [2] als nach Art des Aldehydammoniaks konstituiert betrachtete.

Dem Produkt aus γ-Valerolacton,

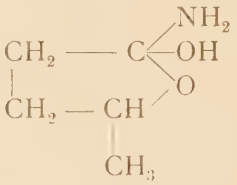


[1] Ann. d. Chem. **256,** 147 ff.
[2] Ann. d. Chem. **259,** 143.

und Ammoniak kommt also nach Fittig die Formel

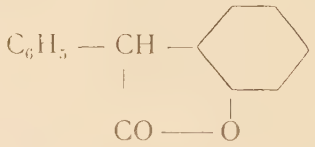
I. 

nach Anschütz dagegen die Formel

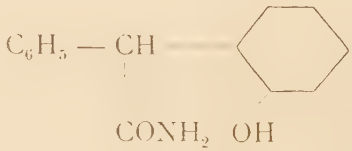
II. 

zu.

Die im hiesigen Laboratorium von Gustav Cramer [1] ausgeführte Untersuchung des Ammoniakadditionsproduktes aus o-Oxydiphenylessigsäurelacton,



hat ergeben, dass dasselbe die der obigen Formel I entsprechende Struktur eines Oxysäureamides besitzt, nämlich :

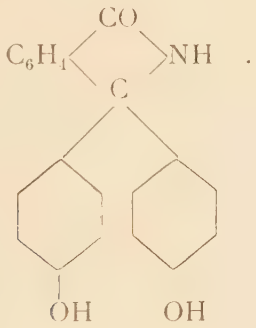


[1] Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 2814.

wonach auch für die übrigen Ammoniakadditionsprodukte analoge Formeln wahrscheinlicher werden, als die von Anschütz vorgeschlagenen.

Zahlreiche andere Lactone reagieren aber mit Ammoniak, auch wenn dasselbe in wässriger oder alkoholischer Lösung angewandt wird, nicht unter Bildung von Additionsprodukten, sondern unter Wasseraustritt, indem Imide (Imidine) entstehen.

Zum Beispiel liefert das Phenolphtaleïn schon beim Stehen mit wässrigem Ammoniak bei Zimmertemperatur Imidophenolphtaleïn [1],

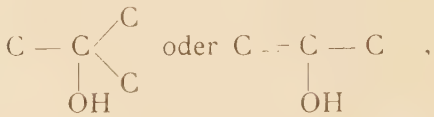


Noch andere Lactone vermögen mit Ammoniak überhaupt nicht zu reagieren. Hans Meyer hat vor kurzem gezeigt [2], dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Lactone Gesetzmässigkeiten zu erkennen sind, indem das Verhalten der einzelnen Lactone abhängig ist vom Charakter der Hydroxylgruppe in der dem Lacton entsprechenden Oxysäure.

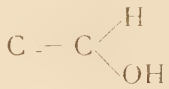
[1] Vergl. Hans Meyer, Monatshefte f. Chem. **20**, 358.
[2] Monatshefte für Chem. **20**, 717.

Nach H. Meyer tritt mit gelöstem Ammoniak Imidinbildung ein,

1. wenn das Hydroxyl tertiär ist :



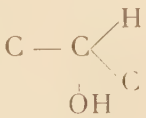
2. wenn es secundär ist und an einem ungesättigten Kohlenstoffatom haftet :



Die Reaktion führt hingegen bloss zu einem mehr oder weniger labilen Oxysäureamid, oder bleibt ganz aus, wenn

3. das Hydroxyl einem primären Alkoholrest angehört :

4. oder einem gesättigten secundären Alkohol :



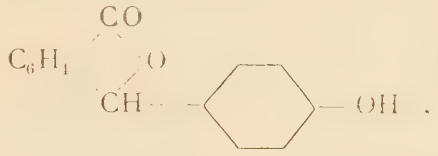
oder endlich

5. Phenolcharakter besitzt.

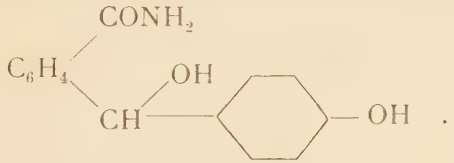
Mit Rücksicht auf diese Arbeit H. Meyers hat vor kurzem G. Litterer [1] im hiesigen Laboratorium

[1] Inaug.-Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1901.

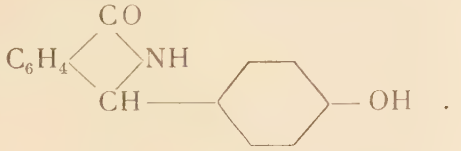
die Einwirkung von Ammoniak auf p-Oxyphenylphtalid,



studiert. Nach der Angabe H. Meyers unter Nr. 4 war zu erwarten, dass hierbei zunächst das mehr oder weniger labile Oxysäureamid entstehen würde :



In der That glaubt Litterer, ein solches Amid einmal erhalten zu haben, aber nur einmal. Zahlreiche spätere, unter anscheinend gleichen Bedingungen angestellte Versuche lieferten ihm stets sofort ein Imidin :



Aus diesem Grunde habe ich sowohl beim Oxyphenylphtalid, wie auch bei dem später zu beschreibenden Thymylmekonin und m-Xylenylmekonin die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen weiter studiert, in der Hoffnung, die Oxysäureamide vielleicht doch wieder fassen zu können.

Das exo-(p-Oxyphenyl-)phtalidimid erhielt Litterer durch Erhitzen von p-Oxyphenylphtalid mit

alkoholischem Ammoniak auf 120°. Es erschien sehr wohl möglich, dass eine mildere Einwirkung zu dem gewünschten Amid führen könnte.

Daher wurden 2 g p-Oxyphenylphtalid in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 5 ccm Ammoniakwasser von 20 % versetzt und eine halbe Stunde am Rückflusskühler im Sieden gehalten. Die Flüssigkeit bleibt beim Erkalten klar; erst beim allmählichen Zusatz von Wasser fällt ein krystallinischer Niederschlag aus, der, aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert, in mikroskopischen Nädelchen erhalten wurde, die bei 280-281° unter Zersetzung schmolzen.

Sie sind in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich, so gut wie unlöslich in Chloroform und Toluol, dagegen in kochendem Eisessig leicht löslich.

Von verdünnter Kalilauge werden sie schon in der Kälte aufgenommen.

Zur Analyse wurde die Verbindung bei 100° getrocknet.

I. 0,1647 g Substanz gaben
0,4490 g Kohlendioxyd und
0,0722 g Wasser.

II. 0,1647 g Substanz gaben
9,2 ccm feuchten Stickstoff bei
15° und 718 mm Barometerstand [1].

[1] Sämtliche Analysen der vorliegenden Arbeit (bis auf zwei) wurden mit Hilfe von Bleichromat im geschlossenen Rohre unter schliesslichem Durchleiten von Sauerstoff ausgeführt. Es hat sich gezeigt, dass die Verbrennung dieser Substanzen im Platinschiffchen oder in Mischung mit pulvrigem Kupferoxyd leicht zu

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{14}H_{11}O_2N$:
C	74,35 %	—	74,66 %
H	4,93 %	—	4,88 %
N	—	6,26 %	6,22 %.

Die Analysen und die Eigenschaften des Körpers lassen keinen Zweifel darüber übrig, dass er mit dem Litterer'schen Phtalidimid identisch ist[1].

Der mögliche Einwurf, dass dieses Resultat beim Arbeiten in der Wärme vorauszusehen wäre, wird widerlegt durch den Hinweis darauf, dass Fittig[2] zu Ammoniak-Additionsprodukten (nicht zu Imiden) gelangte, gleichgültig ob er seine Lactone mit alkoholischem Ammoniak längere Zeit auf 120° erwärmte oder mit konzentriertem wässrigen Ammoniak in der Kälte behandelte.

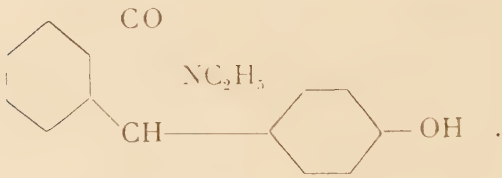
Um den obigen Befund noch sicherer zu stellen, wurde ferner die Einwirkung von Äthylamin auf p-Oxyphenylphtalid untersucht.

wenig Kohlenstoff ergiebt. Der Stickstoff wurde stets im Schiff'schen Apparat [Ber. d. D. chem. Ges. **13,** 885 (1880)] aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren wurde den Tabellen von Wolff und Baumann (Berlin, Springer, 1886) entnommen.

[1] Litterer giebt zwar als Schmelzpunkt 277°, doch ist die Differenz unwesentlich, da sich der Körper anscheinend schon vor dem Schmelzen zersetzt.

[2] Ann. d. Chem. **256,** 148.

exo-(p-Oxyphenyl-)phtalidäthylimid,



Eine alkoholische Lösung von 1,5 g p-Oxyphenylphtalid in 10 ccm absolutem Alkohol wurde mit 5 ccm der käuflichen 33 %igen Äthylaminlösung gemischt und am Rückflusskühler 30 Minuten im schwachen Sieden gehalten. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser fallen aus der erkalteten Lösung weisse Krystalle aus, während die Mutterlauge sich rötlich färbt. Sie wurden aus Alkohol umkrystallisiert und so in Form farbloser, mikroskopischer Prismen erhalten, die bei 219° schmelzen.

Die Substanz ist in heissem Alkohol sowie in kaltem Eisessig, Aceton, ferner in verdünnter, kalter Kalilauge leicht löslich, dagegen in Benzol fast unlöslich. Die Ausbeuten sind sowohl hier, wie bei der vorher besprochenen Verbindung recht befriedigend.

Analysen des bei 120° getrockneten Körpers.

I. 0,1642 g Substanz gaben
0,4528 g Kohlendioxyd und
0,0900 g Wasser.

II. 0,1652 g Substanz gaben
0,4604 g Kohlendioxyd und
0,0939 g Wasser.

III. 0,1662 g Substanz gaben
0,4617 g Kohlendioxyd und
0,0960 g Wasser.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{16}H_{15}O_2N$:
C	75,21 %	76,00 %	75,75 %	75,89 %
H	6,08 %	6,30 %	6,41 %	5,93 %

Wie man aus den Analysen ersieht, ist auch der vorliegende Körper nicht durch Addition, sondern unter Wasseraustritt entstanden, analog dem Methylaminderivat von Litterer.

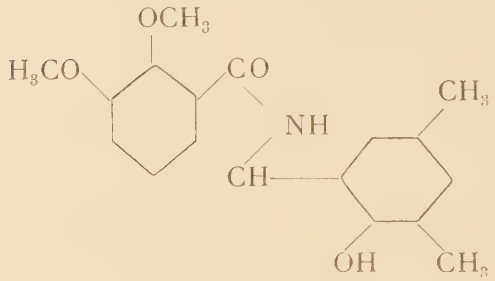
Es lag nun nahe, die Addition von Ammoniak oder Aminbasen an das p-Oxyphenylphtalid unter noch milderen Reaktionsbedingungen zu untersuchen. Litterer glaubt, sein Ammoniakadditionsprodukt bei mehrtägigem Stehen des p-Oxyphenylphtalids mit konzentriertem Ammoniak in der Kälte einmal erhalten zu haben. Allein diese Versuche wurden überflüssig, weil Litterer selbst sie mehrfach wiederholt hat, ohne jemals wieder das Amid fassen zu können. Stets erhielt er an Stelle dessen das oben beschriebene Imid. Auch Herr Prof. Bistrzycki [1], der die Litterer'schen Versuche wiederholte, gelangte stets nur zum Imid.

In der Meinung, dass das Amid vielleicht beständiger und fassbar wäre, wenn an Stelle des p-Oxyphenylphtalids ein analoges Lacton von höherem

[1] Nach gefälliger Privatmitteilung.

Molekulargewicht verwendet würde, wurde die Reaktion des Ammoniaks auf das unten beschriebene m-Xylenylmekonin studiert.

exo-(m-Xylenyl-)mekoninimid,



Die Reaktion zwischen m-Xylenylmekonin und Ammoniak wurde in genau der gleichen Weise vorgenommen, wie sie für das p-Oxyphenylphtalid oben beschrieben wurde, also in schwach siedender alkoholischer Lösung. Beim Abkühlen derselben wurden farblose Nädelchen erhalten, die bei 230° schmelzen und ungefähr dieselben Löslichkeitsverhältnisse besitzen, wie das Oxyphenylphtalidimid.

Analysen des bei 120° getrockneten Produktes:

I. 0,1637 g Substanz gaben
0,4126 g Kohlendioxyd und
0,0948 g Wasser.

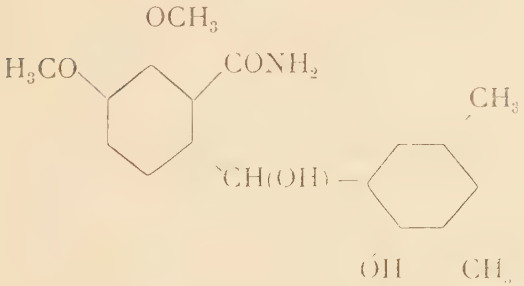
II. 0,1702 g Substanz gaben
9,8 ccm feuchten Stickstoff bei
18,5° und 713 mm Barometerstand.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{18}H_{19}O_4N$:
C	68,74 %	—	69,00 %
H	6,49 %	—	6,07 %
N	—	4,31 %	4,47 %

Auch hier war demnach keine Addition erfolgt, sondern eine Imidbildung unter Wasseraustritt.

Nun wurde der Versuch anders geleitet:

exo-(m-Xylenyl-)mekoninsäureamid,



0,9 g m-Xylenylmekonin wurden in einem verschliessbaren Präparatenglas mit 15 ccm ganz konzentriertem Ammoniakwasser übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dabei entstand zunächst eine fast klare Lösung, aus welcher sich sehr bald reichliche Mengen farbloser Krystalle auszuscheiden begannen. Dieselben wurden nach eintägigem Stehen abfiltriert, im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und ohne weiteres analysiert, um die Möglichkeit auszuschliessen, dass das etwa primär gebildete Amid beim Umkrystallisieren Wasser abspalte.

I. 0,1614 g Substanz gaben
0,3880 g Kohlendioxyd und
0,0960 g Wasser.

II. 0,1702 g Substanz gaben
0,4098 g Kohlendioxyd und
0,1002 g Wasser.

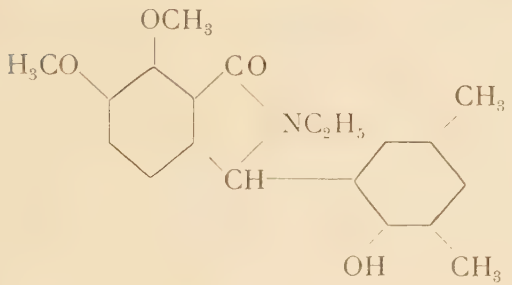
	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{18}H_{21}O_5N$:
C	65,57 %	65,21 %	65,33 %
H	6,61 %	6,50 %	6,34 %.

Die Analysen, welche mit Substanzen verschiedener Darstellungen ausgeführt worden waren, zeigen mit Sicherheit, dass hier thatsächlich ein Additionsprodukt vorliegt, also (vgl. S. 20) ein Oxysäureamid. Aus dem Schmelzpunkt der Substanz wäre eine Verschiedenheit gegenüber dem Imid nicht zu erkennen gewesen, da die Schmelzpunkte gleich sind (230°). Auch die Löslichkeitsverhältnisse gestatten keine sichere Unterscheidung.

Mit dieser Feststellung findet die von H. Meyer aufgestellte Regel über die Einwirkung des Ammoniaks auf Lactone (Seite 21) auch für die vorliegenden arylierten [1] Lactone ihre Bestätigung. Primär entstehen ohne Zweifel auch in den Fällen Oxysäureamide, wo die Isolierung der letzteren nicht gelang und zwar offenbar deshalb nicht gelang, weil diese Oxysäureamide überaus leicht eine innere Anhydrisierung unter Bildung von Imiden erfahren.

[1] Vergl. S. 34. Anm.

exo-(m-Xylenyl-)mekoninäthylimid,



Äthylamin wirkt auf m-Xylenylmekonin in kochender, alkoholisch-wässriger Lösung wie auf das p-Oxyphenylphtalid ein.

Beim Zusatz von Wasser zu dem erkalteten Reaktionsgemisch scheiden sich mikroskopische, gut ausgebildete, weisse Prismen aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 185° besitzen. Sie lösen sich in Chloroform und Aceton leicht schon in der Kälte, in Alkohol und Eisessig beim Erwärmen, in Benzol erst in der Siedehitze. Von konzentrierter Schwefelsäure werden sie ohne Färbung aufgenommen.

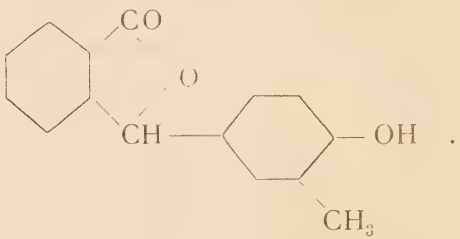
Analyse, der bei 100° getrockneten Substanz :

0,1637 g Substanz gaben
0,4208 g Kohlendioxyd und
0,1044 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{23}O_4N$:
C	70,10 %	70,35 %
H	7,08 %	6,75 % .

Ich wandte mich nun zu dem zweiten Teile meiner Aufgabe, zur Kondensation von Opiansäure mit einer Reihe einfacher einwertiger Phenole und zur Untersuchung der erhaltenen Reaktionsprodukte. Zunächst wurde als Ergänzung eine Kondensation mit der Phtalaldehydsäure vorgenommen, die von Bistrzycki und Oehlert schon mit dem m-Kresol, von Bistrzycki und Litterer mit dem p-Kresol, aber noch nicht mit dem o-Kresol gepaart worden war.

exo-(o-Kresyl-)phtalid,



Die Kondensation von o-Phtalaldehydsäure und o-Kresol wurde in ganz der gleichen Weise vorgenommen, wie sie bereits von Litterer[1] angegeben worden ist, d. h. in Benzollösung und unter Benutzung von Zinntetrachlorid als Kondensationsmittel.

Zur Verwendung gelangten :
1,5 g Phtalaldehydsäure (1 Mol.),
1,08 g o-Kresol (1 Mol.),
15 ccm Benzol,

[1] Inaug.-Diss. Freiburg 1901, Seite 37.

die in einem Rundkolben auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt wurden. Fügt man zu der entstandenen, klaren Lösung 1,5 g wasserfreies Zinntetrachlorid (0,6 Mol.), so färbt sich die Flüssigkeit sofort violett-rot. Sie wird nun 20 Minuten in gelindem Sieden gehalten, wobei die Nuance in dunkelrot übergeht. Nun wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und mit kalter, mässig konzentrierter Natriumcarbonatlösung versetzt; es scheidet sich unlösliche Zinnsäure ab, und geringe Mengen unveränderter Phtalaldehydsäure gehen in die wässrige Lösung, während im Benzol das Reaktionsprodukt und Spuren unveränderten Kresols gelöst bleiben.

Wird vermittelst eines Scheidetrichters die wässrig-alkalische Schicht und die in ihr ausgeschiedene Zinnsäure von der Benzolschicht getrennt und letztere verdunsten gelassen, so hinterbleibt ein weisses, krystallinisches Produkt, das aus Alkohol in weissen, meist konzentrisch gruppierten Prismen krystallisiert. Sie schmelzen bei 164° und sind schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich in Chloroform und in Eisessig, dagegen fast unlöslich in Ligroin.

Die Analyse der bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung lieferte folgendes Resultat :

0,1456 g Substanz gaben
0,4005 g Kohlendioxyd und
0,0713 g Wasser.

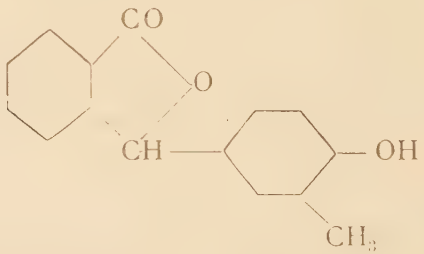
	Gefunden :	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3$:
C	75,02 %	75,00 %
H	5,44 %	5,00 %.

Die Zahlen entsprechen einem Körper, der aus je einem Molekül Phtalaldehydsäure und o-Kresol unter Austritt der Elemente eines Moleküls Wasser entstanden ist :

$$C_8H_6O_3 + C_7H_8O = C_{15}H_{12}O_3 + H_2O \quad .$$

Die Reaktion war also in der erwarteten Weise verlaufen. Das Produkt zeigt das Verhalten der Oxyarylphtalide [1], d. h. es löst sich in verdünnter Kalilauge schon in der Kälte, während es von verdünnter Sodalösung erst beim Kochen aufgenommen wird. Die konzentrierte Lösung in Ätzalkalilaugen bleibt beim Sättigen mit Kohlendioxyd klar.

Demnach und in Analogie mit dem p-Oxyphenylphtalid von Bistrzycki und Oehlert ist die vorliegende Verbindung als o-Kresylphtalid zu betrachten und ihr die Formel

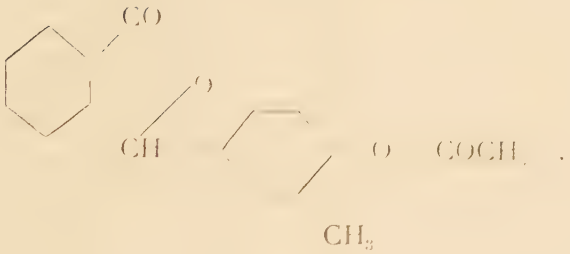


zuzuschreiben.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Reaktionsprodukt acetyliert.

[1] Als « Aryl » bezeichnet Vorländer (Journ. für prakt. Chem. [2] **59,** 248) einwertige Reste aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Acet-o-Kresylphtalid,



Die Acetylierung erfolgte nach dem bewährten Verfahren von Liebermann und Hörman [1].

Eine Lösung von 1 g o-Kresylphtalid in 8 g Essigsäureanhydrid wurde unter Zusatz von 1 g entwässertem Natriumacetat 2–3 Minuten lang gekocht, dann abgekühlt, mit kaltem Wasser kräftig durchgeschüttelt und einige Stunden sich selbst überlassen.

Dabei schied sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der, aus Eisessig + Wasser umkrystallisiert, weisse, zu Aggregaten vereinigte Blättchen vom Schmelzpunkt 95° bildet.

Dieselben sind in Eisessig und Chloroform schon in der Kälte, in Alkohol und Benzol in der Siedehitze leicht löslich. Auch in konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich auf und zwar mit orange-roter Farbe. Von kalter, verdünnter Kalilauge wird das Acetylprodukt nicht gelöst, sein Lactonring also nicht aufgespalten; erst beim starken Kochen tritt Lösung ein.

Die erst im Vakuum, dann bei 70° getrocknete

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **11**, 1619.

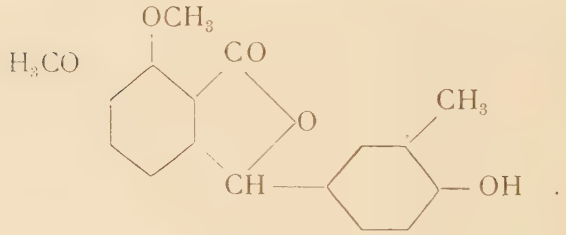
Substanz führte bei der Analyse zu den erwarteten Zahlen:

0,1781 g Substanz gaben
0,4725 g Kohlendioxyd und
0,0860 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4$:
C	72,41 %	72,31 %
H	5,36 %	4,96 %.

Nun wurden die Kondensationen mit der Opiansäure in Angriff genommen.

o-Kresylmekonin oder
exo-(-4-Oxy-3-Methyl-Phenyl-)Mekonin,



Da die Opiansäure (2,1 g = 1 Mol.) in Benzol sehr schwer löslich ist, wurde sie zunächst in einer möglichst kleinen Menge siedenden Eisessigs gelöst und diese Lösung mit 15 ccm Benzol verdünnt, wobei die Säure nicht ausfällt. Dann wurde wieder o-Kresol (1,08 g = 1 Mol.) und Zinntetrachlorid (2,1 g) hinzugefügt und die Mischung auf dem Wasserbade unter

Rückfluss 20 Minuten lang gekocht, wobei sie eine dunkelgrüne Färbung annahm. Die weitere Verarbeitung war die gleiche wie bei der Kondensation mit Phtalaldehydsäure. Aus der verdunsteten Benzollösung scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der, aus Alkohol + Wasser umkrystallisiert, in mikroskopischen, zugespitzten, flachen Prismen vom Schmelzpunkt 181° erhalten wurde. Er ist in Aceton schon in der Kälte, in Alkohol oder Eisessig in der Siedehitze leicht löslich, dagegen in Benzol und Chloroform wenig und in Ligroin fast gar nicht löslich. Von verdünnter, kalter Kalilauge wird er sofort aufgenommen; konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit orange-roter Farbe.

Die Ausbeute betrug 1,2 g des analysenreinen Körpers, was 35 % der Theorie entspricht.

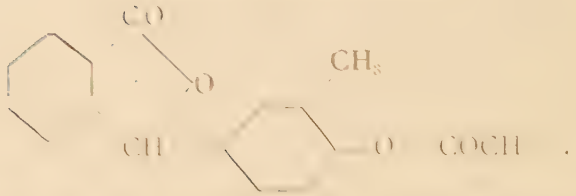
Analysenzahlen der bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung:

0,1829 g Substanz gaben
0,4546 g Kohlendioxyd und
0,0906 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_5$:
C 67,78 %	68,00 %
H 5,45 %	5,33 %.

Die Analyse bestätigt, dass das erwartete Kondensationsprodukt vorliegt.

Acet-o-Kresylmekonin,

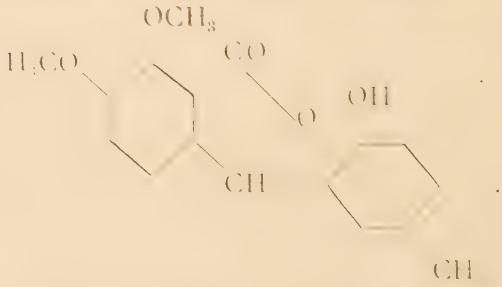


wurde wie das entsprechende Phtalaldehydderivat erhalten. Es krystallisiert aus starker Essigsäure in feinen, mikroskopischen, meist konzentrisch gruppierten Nädelchen und schmilzt bei 137°. In Eisessig und Benzol löst es sich leicht bei gelindem Erwärmen, in Alkohol beim Kochen.

0,1858 g Substanz gaben
0,4558 g Kohlendioxyd und
0,0940 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_6$:
C 66,90 %	66,66 %
H 5,61 %	5,26 %.

p-Kresylmekonin oder
exo-(-2-Oxy-5-Methyl-Phenyl-)Mekonin.



Auch die Kondensation von Opiansäure mit

p-Kresol erfolgte in der gleichen Weise wie die zwischen Opiansäure und o-Kresol.

Das Reaktionsgemisch färbte sich bei $^1/_4$-stündigem Kochen grün. Die Verarbeitung desselben war etwas abweichend gegenüber dem vorigen Falle. Da das Produkt in Benzol sehr schwer löslich ist, scheidet sich bei Zusatz von Sodalösung eine weisse, teigige Masse ab, die abfiltriert und auf Thon getrocknet wird. Sie besteht aus Zinnsäure und aus p-Kresylmekonin, das durch Auflösen in Alkohol von ersterer getrennt wird. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich weisse, glänzende Prismen ab, die bei 187° schmelzen.

Zur Analyse wurde das p-Kresylmekonin noch einmal umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

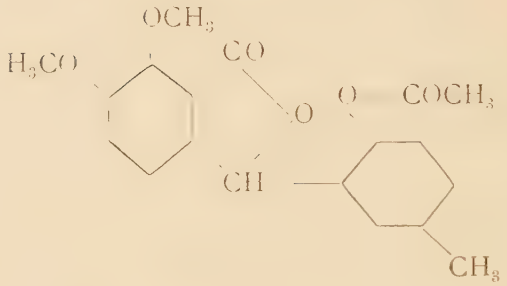
0,1622 g Substanz gaben
0,4025 g Kohlendioxyd und
0,0837 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{17}H_{16}O_5$:
C	67,73 %	68,00 %
H	5,73 %	5,33 %.

Die Verbindung ist in kaltem Aceton sowie in heissem Alkohol oder Eisessig leicht löslich, dagegen schwer löslich in Chloroform und fast unlöslich in Benzol oder Ligroin. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe.

Die Ausbeute betrug 0,7 g des analysenreinen Produktes, d. h. 40 % der theoretisch berechneten Menge.

Acet-p-Kresylmekonin,



Die Acetylierung wurde wieder in der schon angegebenen Weise ausgeführt. Das Acetylprodukt krystallisiert aus Alkohol + Wasser in farblosen Blättchen, die bei 127° schmelzen, nachdem sie kurz vorher erweicht sind. Es ist leicht, schon in der Kälte, löslich in Chloroform, Eisessig, Aceton, Benzol, dagegen erst in der Siedehitze in Alkohol und Äther; von Ligroin wird es kaum gelöst.

Analyse des bei 95° getrockneten Körpers:

0,1646 g Substanz gaben
0,4030 g Kohlendioxyd und
0,0826 g Wasser.

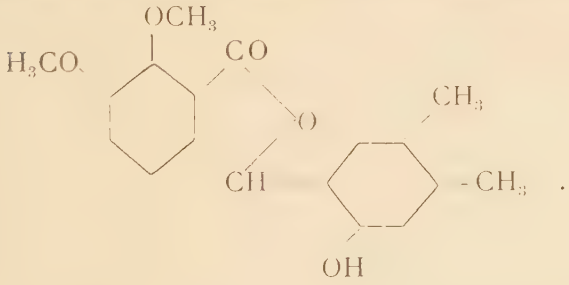
Gefunden:		Berechnet für $C_{19}H_{18}O_6$:
C	66,76 %	66,66 %
H	5,56 %	5,26 %

Wie erwähnt, lassen die Ausbeuten bei den Kondensationen von Opiansäure mit den beiden Kresolen viel zu wünschen übrig. Ohne Zweifel

würde ein Überschuss der Kresole die Menge der Reaktionsprodukte steigern; allein die Isolierung der letzteren würde durch diesen Überschuss erschwert werden, da der entstehende Mekoninkörper in Mischung mit dem unveränderten Kresol beim Verdunsten der Benzollösung erhalten wird.

Es hat sich gezeigt, dass von den drei Xylenolen eines, nämlich das meta-Isomere, bei der Kondensation weit bessere Ausbeuten liefert und ein Produkt ergiebt, das sich durch seine Krystallisationsfähigkeit auszeichnet.

o-Xylenylmekonin oder
exo-(-2-Oxy-4,5-Dimethyl-Phenyl-)Mekonin,



Die Kondensation erfolgte in der schon wiederholt angegebenen Weise, in Eisessig enthaltender Benzollösung. Nach der Entfernung der Zinnsäure hinterliess die Benzolschicht beim Verdunsten weisse, glänzende Blättchen, die aus Benzol umkrystallisiert wurden und bei 166° schmolzen. Sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte löslich, in Benzol und Toluol erst in der Siedehitze und in Ligroin auch dann kaum. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung mit bräunlich-

roter Farbe. Von verdünnter wässriger Kalilauge wird sie leicht aufgenommen und fällt beim Ansäuern unverändert wieder aus.

Die im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Verbindung führte bei den Analysen zu Zahlen, die den erwarteten entsprechen.

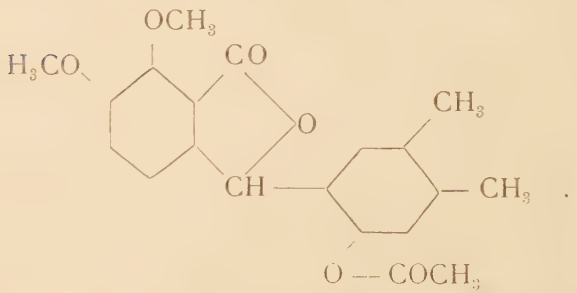
I. 0,1637 g Substanz gaben
0,4132 g Kohlendioxyd und
0,0864 g Wasser.

II. 0,1632 g Substanz gaben
0,4102 g Kohlendioxyd und
0,0896 g Wasser.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_5$:
C	68,83 %	68,55 %	68,79 %
H	5,87 „	6,09 „	5,73 „.

Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 1,2 g, was etwa 40 % der berechneten entspricht.

Acet-o-Xylenylmekonin,



Die Darstellung dieses Acetylproduktes war die gleiche, wie sie für Acet-o-Kresylphtalid (Seite 35) angegeben worden ist.

Die Verbindung krystallisiert aus Eisessig + Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt 138-139°. In Benzol sind sie erst in der Siedehitze löslich, leichter in Alkohol oder Eisessig, noch leichter in Chloroform.

0,1656 g Substanz gaben
0,4175 g Kohlendioxyd und
0,0900 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_6$:
C	67,11 %	67,42 %
H	6,03 %	5,62 %.

Dinitro-o-Xylenylmekonin,

$C_{18}H_{16}O_5(NO_2)_2$.

Das o-Xylenylmekonin lässt sich leicht nitrieren: 1 g desselben wurde unter Kühlung mit 5 ccm reiner Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,52 allmälich übergossen. Es ging dabei mit dunkelbrauner Farbe in Lösung. Nach einstündigem Stehen wurde das Gemisch auf Eis gegossen, die sofort ausfallenden gelben Flocken abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen, auf porösem Thon getrocknet und aus siedendem Eisessig umkrystallisiert. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich gelbe, zu Aggregaten vereinigte, mikroskopische Prismen aus, die sich bei 195° zersetzen. Sie sind in Alkohol und Chloroform leicht, in kochendem Eisessig schwer löslich.

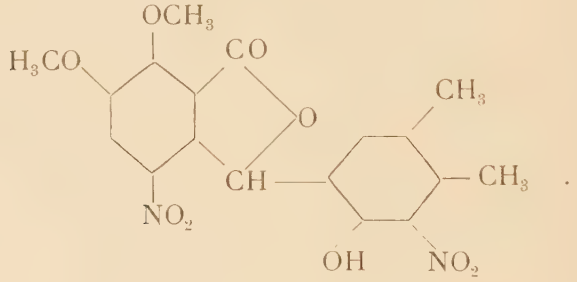
Analyse der bei 120° getrockneten Verbindung:

0,1638 g Substanz gaben
9,8 ccm feuchten Stickstoff bei
15° und 714 mm Barometerstand.

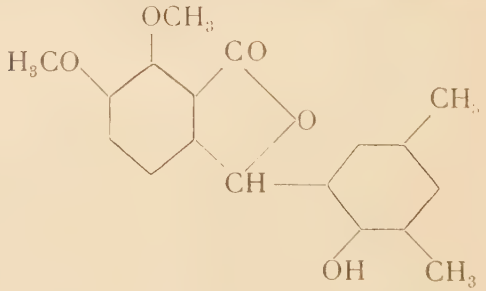
Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_9N_2$:
N 6,60 %	6,93 %.

Diese Zahl lässt erkennen, dass in das Ausgangsmaterial zwei Nitrogruppen eingetreten sind. Höchst wahrscheinlich hat sich eine davon in die freie Ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe begeben, während die andere in den Mekoninrest eingegriffen hat. Auch das Mekonin selbst ist ja nach Anderson [1] leicht nitrierbar.

Vermutlich entspricht also die Konstitution des Dinitroproduktes der folgenden Formel :



m-Xylenylmekonin oder
exo-(-2-Oxy-3,5-Dimethyl-Phenyl-)Mekonin,



Die Darstellung des m-Xylenylmekonins ent-

[1] Ann. der Chem. **98,** 46 (1856).

sprach genau der des Orthoproduktes. Aus der verdunstenden Benzolschicht schieden sich farblose, glänzende Blättchen aus, die aus Benzol umkrystallisiert wurden. In den Löslichkeitsverhältnissen ähneln sie sehr dem o-Xylenolderivat. Von konzentrierter Schwefelsäure werden sie mit roter Farbe gelöst, die beim Erwärmen in violett übergeht. Schmelzpunkt 171°.

Für die Analyse wurde die Verbindung bei 100° getrocknet.

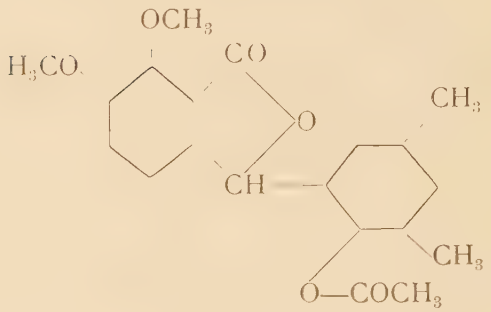
I. 0,1784 g Substanz gaben
0,4506 g Kohlendioxyd und
0,1000 g Wasser.

II. 0,1741 g Substanz gaben
0,4388 g Kohlendioxyd und
0,0940 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{18}H_{18}O_5$:
C	68,89 %	68,74 %	68,79 %
H	6,23 %	6,00 %	5,73 %.

Die Ausbeute beträgt 1,6 g, d. h. 60 % der theoretisch möglichen Menge, als umkrystallisiertes Produkt gewogen.

Acet-m-Xylenylmekonin,



Farblose, mikroskopische, sechsseitige Blättchen (aus Eisessig) deren Schmelzpunkt bei 148° liegt. Sie sind in der Kälte löslich in Chloroform und Aceton, bei Siedehitze in Alkohol, Eisessig, Benzol.

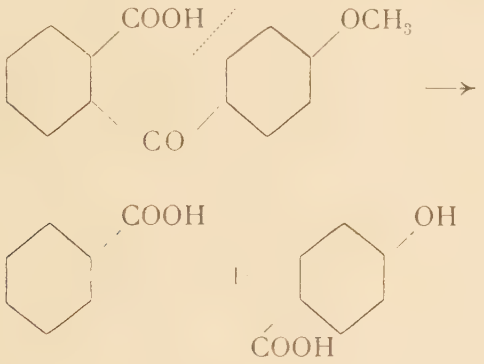
0,1900 g Substanz gaben
0,4695 g Kohlendioxyd und
0,1004 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_6$:
C	67,39 %	67,42 %
H	5,87 %	5,62 %.

Das m-Xylenylmekonin wurde benutzt, um das Verhalten dieser Körperklasse etwas eingehender zu studieren. Die Einwirkung von Ammoniak unter verschiedenen Bedingungen und von Äthylamin ist bereits oben beschrieben worden.

Verhalten des m-Xylenylmekonin in der Kalischmelze.

Nourrisson[1] hat die Anisolphtaloylsäure durch schmelzendes Kali in p-Oxybenzoesäure und Benzoesäure gespalten:



und damit die Konstitution der ersteren Säure bewiesen.

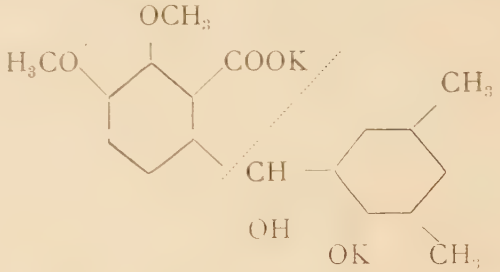
Es erschien erwünscht, den analogen Versuch bei einem der oben beschriebenen Oxyarylphtalide anzustellen und zwar namentlich bei einem derjenigen Phenolderivate, bei welchem ein Eingriff des Phtalid-, beziehungsweise Mekoninrestes in die Ortho-Stellung zum Phenolhydroxyl anzunehmen ist (weil die Para-Stellung anderweitig besetzt ist).

Aus diesem Grunde wurde das m-Xylenylmekonin mit Kali verschmolzen.

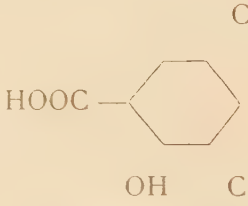
Es war zu hoffen, dass zunächst eine Aufspal-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **19**, 2103.

tung des Lactonringes stattfinden und ein Kaliumsalz von der Formel:



entstehen würde, das dann, wie es die punktierte Linie andeutet, zerfallen konnte in Brenzkatechindimethyläther-o-carbonsäure (oder vielmehr in deren Spaltungsprodukte) und in die Oxyxylylsäure von der Formel



2 g des m-Xylenylmekonin und 8 g gutes Kaliumhydroxyd wurden mit etwa 25 ccm Wasser in einer Silberschale in Lösung gebracht. Dann wurde das Gemisch unter stetem Umrühren im Sieden gehalten, um das Wasser zu verjagen. Die Schmelze fing an gelblich und körnig zu werden. Nach fünf Minuten weiteren Schmelzens wurde sie ganz zähe und nahm eine schöne, gelbe Farbe an. Nun wurde die Schmelze, nachdem sie im ganzen etwa 30 Minuten erhitzt worden war, unterbrochen, erkalten gelassen und mit heissem Wasser aufge-

nommen. Aus der erhaltenen Lösung wurde die gebildete Säure mit verdünnter Salzsäure ausgefällt.

Der ausgeschiedene braunrote Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, einmal aus Alkohol umkrystallisiert, in verdünnter Sodalösung aufgelöst, wieder mit Salzsäure ausgefällt und schliesslich wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Der so erhaltene Körper krystallisiert in feinen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 148°, erstarrt dann, und schmilzt zum zweiten Male bei 170°. Er ist in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform in der Kälte leicht löslich, in Benzol erst in der Siedehitze, in Ligroin kaum. Von verdünnter wässriger Sodalösung wird der Körper momentan aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit weinroter Farbe. Seine verdünnte alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid tief blau gefärbt.

Die mit Bleichromat ausgeführten Analysen führten zu folgenden Zahlen :

I. 0,1726 g Substanz gaben
0,4352 g Kohlendioxyd und
0,0904 g Wasser.

II. 0,1759 g Substanz gaben
0,4418 g Kohlendioxyd und
0,1010 g Wasser.

	Gefunden :	
	I.	II.
C	68,76 %	68,49 %
H	5,24 %	6,38 %.

Die beiden Analysen beziehen sich auf Substanzen aus verschiedenen Darstellungen. Weitere

Verbrennungen konnten leider nicht gemacht werden, weil es später trotz wiederholter Versuche nicht mehr gelang, die Verbindung wieder zu erhalten, ein Missgeschick das ja bei Kalischmelzen öfters beobachtet worden ist.

Nimmt man das Mittel aus den obigen Analysen als annähernd richtig an, so erscheint der Körper als isomerer mit dem Ausgangsmaterial :

Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_5$:
C 68,61 %	68,79 %
H 5,81 %	5,73 %.

Er unterscheidet sich von letzterem durch seinen ausgesprochenen Säurecharakter. Mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat gekocht, liefert das Produkt eine Verbindung, die nicht mehr eine Säure ist und bei 160-163° schmilzt.

Versuche zur Reduktion des m-Xylenylmekonin.

Da das p-Oxyphenylphtalid nach den Versuchen von Bistrzycki und Yssel de Schepper[1] durch Kochen mit Zinkstaub und 10 %-iger Natronlauge leicht reduzierbar ist, so wurde versucht, auch das m-Xylenylmekonin in der gleichen Weise zu reduzieren ; aber weder die genannten Reaktionsbedingungen, noch Verwendung von Zinkstaub und Ammoniak oder Eisessig führten zum Ziele, da das Ausgangsmaterial stets unverändert blieb.

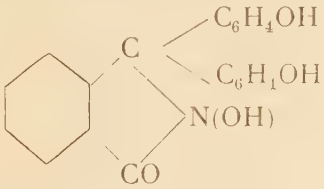
Bamberger[2] und andere haben beobachtet, dass

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 2792.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 1548, Anm. 2.

manche Zinkstaubsorten unwirksam sind, während andere Sorten unter denselben Bedingungen die gewünschten Reduktionen geben. Mit Rücksicht hierauf wurden auch verschiedene Zinkstaubproben in Anwendung gebracht; allein der Erfolg blieb stets aus.

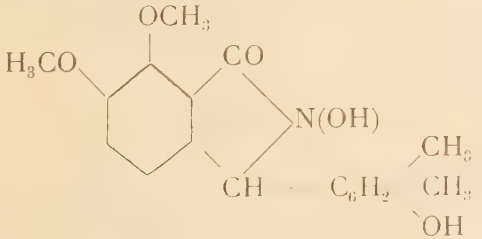
Einwirkung von Hydroxylamin auf m-Xylenylmekonin.

Nach Herzig und Hans Meyer[1] ist das (von Friedländer zuerst beobachtete) Produkt der Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenolphtaleïnalkali wahrscheinlich nach der Formel



konstituiert.

Es war demnach wahrscheinlich, dass sich aus m-Xylenylmekonin und Hydroxylamin ein analoger Körper von der Formel



erhalten lassen würde.

[1] Monatsh. f. Chem. **17**, 439.

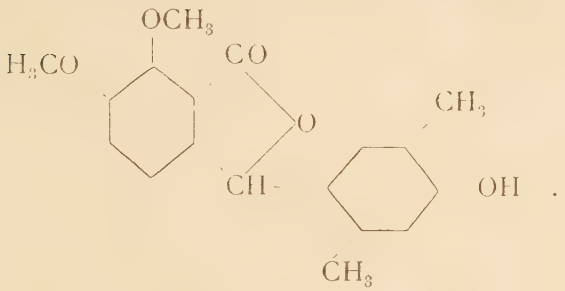
Der daraufhin angestellte Versuch verlief aber negativ, indem er zu einem stickstofffreien Produkt führte, dessen nähere Untersuchung noch aussteht.

Nicht glücklicher waren die Versuche, zwei Moleküle m-Xylenol mit Opiansäure vermittelst Zinntetrachlorid zu kondensieren [1], da hierbei entweder nur das oben beschriebene Xylenylmekonin erhalten wurde, oder die Mischung — bei längerem Kochen — verschmiert.

Weil die nähere Untersuchung des m-Xylenylmekonin in der angegebenen Richtung sich leider als nicht durchführbar erwies, wurde beschlossen, noch p-Xylenol, Thymol und Carvacrol mit Opiansäure zu kondensieren, um das Studium der Reaktion zwischen letzterer Säure und den wichtigsten einwertigen Phenolen abzuschliessen.

[1] Vergl. Liebermann und Seidler. Ber. d. D. chem. Ges. **20,** 873. Oehlert, Inaug.-Diss. Berlin 1893, S. 48.

p-Xylenylmekonin oder
exo-(-4-Oxy-2,5-Dimethyl-Phenyl-)Mekonin,



Gleich dem m-Xylenol lässt sich auch das Para-Isomere mit Opiansäure leicht kondensieren.

Das Reaktionsprodukt krystallisiert aus Benzol in farblosen, mikroskopischen, flachen Prismen, die nach vorherigem starken Erweichen bei 168° schmelzen.

Es ist in Chloroform oder Aceton in der Kälte leicht löslich, in Alkohol oder Eisessig bei schwachem Erwärmen, in Benzol beim Kochen. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung mit bräunlich-roter Farbe, die beim Erwärmen der Lösung in eine dunkel-violette übergeht.

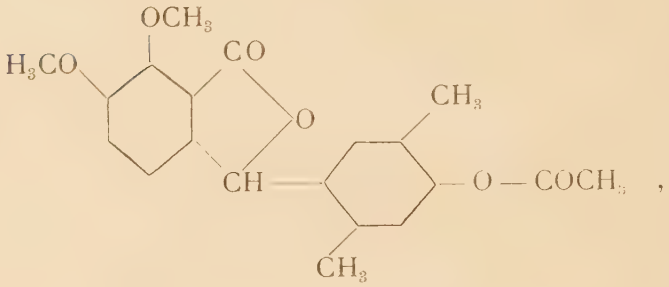
Die bei 90° getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung die erwarteten Zahlen :

0,1794 g Substanz gaben
0,4578 g Kohlendioxyd und
0,0938 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_5$:
C 68,48 %	68,79 %
H 5,81 %	5,73 %.

Die Ausbeute betrug 1 g an analysenreiner Substanz, d. h. $^1/_3$ der von der Theorie verlangten Menge.

Acet-p-Xylenylmekonin,



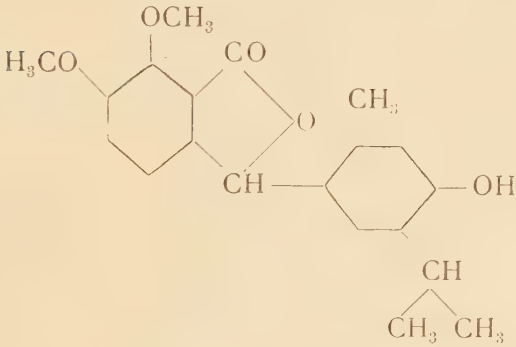
,

in der üblichen Weise dargestellt, krystallisiert aus wässriger Essigsäure in tafelförmigen Blättchen, die den Schmelzpunkt 174° besitzen.

0,1739 g Substanz gaben
0,4292 g Kohlendioxyd und
0,0921 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{20}H_{20}O_6$:
C	67,31 %	67,42 %
H	5,88 %	5,62 %.

Thymylmekonin oder
exo-(4-Oxy-2-Methyl-5-Isopropyl-Phenyl-)
Mekonin,



Die Reaktion zwischen Opiansäure und Thymol wurde in der gleichen Weise wie in den vorhergehenden Fällen durchgeführt. Das Produkt krystallisiert aus Benzol in farblosen, glänzenden, prismatischen Blättchen vom Schmelzpunkt 186°, die in den meisten organischen Lösungsmitteln beim Erwärmen leicht löslich sind. Von Äther werden sie schwer, von Ligroin fast gar nicht aufgelöst.

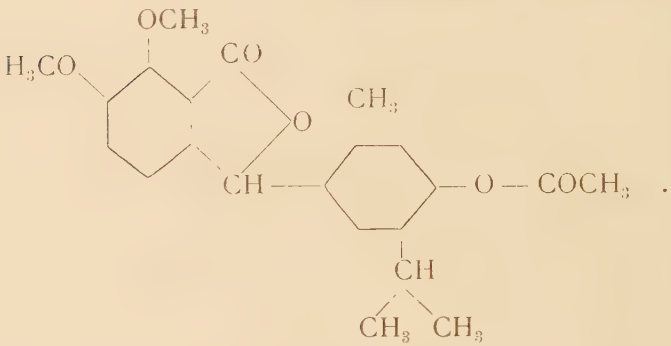
In reiner konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit roter Farbe, die bei gelindem Erwärmen in violett übergeht.

0,1974 g Substanz gaben
0,5087 g Kohlendioxyd und
0,1142 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_5$:
C 70,28 %	70,18 %
H 6,43 %	6,43 %.

Die Ausbeute an reinem Thymylmekonin betrug 1,2 g aus 2,1 g Opiansäure, also 30 % der nach der Theorie zu erwartenden Menge.

Acet-Thymylmekonin,



Die analog den vorigen Acetylverbindungen dargestellte Substanz krystallisiert aus wässriger Essigsäure in farblosen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 125° liegt. Sie sind schon in kaltem Chloroform oder Eisessig löslich, während sie von Benzol oder Alkohol erst in der Siedehitze reichlich aufgenommen werden; Ligroin löst sie nur spurenweise. Von verdünnter, wässriger Kalilauge werden sie auch bei längerem Kochen nicht zersetzt.

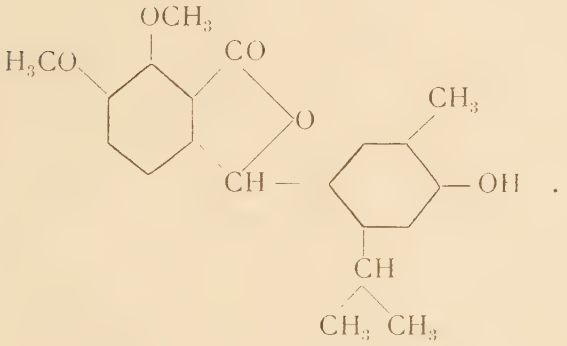
Analyse der bei 90° getrockneten Verbindung:

0,1915 g Substanz gaben
0,4806 g Kohlendioxyd und
0,1094 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{24}O_6$:
C 68,45 %	68,75 %
H 6,35 %	6,25 %.

Die Ausbeute an umkrystallisierter Substanz betrug die Hälfte von der angewandten Menge Thymylmekonin.

Carvacrylmekonin oder exo-(4-Oxy-3-Methyl-6-Isopropyl-Phenyl-) Mekonin,



Das dem Thymol isomere Carvacrol lässt sich gleich dem ersteren mit Opiansäure kondensieren.

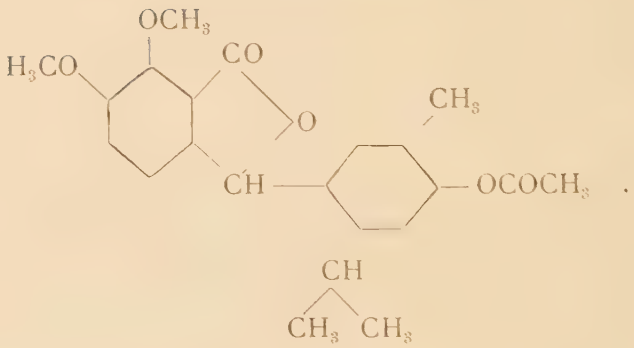
Das Carvacrylmekonin krystallisiert aus Benzol in feinen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 185° liegt, also mit dem des Thymylmekonins fast identisch ist. In den Löslichkeitsverhältnissen ähneln sich beide Mekoninderivate gleichfalls. In destillierter Schwefelsäure löst sich das Carvacrylmekonin mit orange-roter Nuance auf, die etwas gelber ist, wie beim Thymylderivat.

I. 0,2000 g Substanz gaben
0,5164 g Kohlendioxyd und
0,1168 g Wasser.

II. 0,2000 g Substanz gaben
0,5155 g Kohlendioxyd und
0,1168 g Wasser.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_3$:
C	70,42 %	70,30 %	70,18 %
H	6,49 %	6,49 %	6,43 % .

Acet-Carvacrylmekonin,



krystallisiert aus wässriger Essigsäure in Blättchen, die bei 150° schmelzen, also wesentlich höher als das isomere Thymylderivat. Die Löslichkeitsverhältnisse sind bei beiden Körpern nahezu die gleichen.

0,1846 g Substanz gaben
0,4368 g Kohlendioxyd und
0,1064 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{22}H_{24}O_6$:
C	68,52 %	68,75 %
H	6,40 %	6,25 %.

Zum Schluss sei erwähnt, dass im Laufe der Arbeit noch versucht wurde, einen Phenoläther unter denselben Bedingungen wie die Phenole mit Opiansäure zu kondensieren. Doch trat keine Reaktion ein.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freibung in der Schweiz auf Veranlassung des Vorstehers dieses Laboratoriums, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki, in der Zeit vom Januar 1900 bis Juni 1901 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki für die liebenswürdige Anregung und Leitung der Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Es sei mir auch gestattet, den Herren Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer und Professor Dr. St. v. Kostanecki, unter deren Leitung ich meine ersten Studien auf dem Gebiete der organischen Chemie gemacht habe, meinen wärmsten Dank abzustatten.

Lebenslauf.

Ich, Władysław Winkler, wurde als Sohn des Kaufmanns Franciszek und seiner Ehefrau Ksawera geb. Holmberg am 28. Mai 1876 zu Warschau geboren. Ich gehöre der römisch-katholischen Konfession an. Meine Schulbildung genoss ich an den Staatsrealschulen zu Warschau, Łowicz und Czerepowiec.

Vom Oktober 1895 an widmete ich mich dem Studium der Chemie zunächst ein Semester lang an der Königl. Technischen Hochschule in München, darauf während eines Semesters an der Universität Bern und im Winter-Semester 1896/97 wieder in München. Im Sommer 1898 war ich an der Königl. Ludwig-Maximilians-Universität in München immatrikuliert und ging von dort aus im Oktober 1898 wieder nach Bern, wo ich bis Ostern verblieb. Seit dem Sommer-Semester 1899 studierte ich an der Universität Freiburg in der Schweiz und legte dort am 4. Juli 1901 das mündliche Doktorexamen ab. Ich besuchte Vorlesungen und Übungen bei folgenden Herren Professoren und Dozenten:

Baltzer, v. Baeyer, Bistrzycki, Fischer, Forster, Friedheim, de Girard, Harz, v. Kostanecki, v. Kowalski, v. Lommel, v. Miller, Rossel, F. W. Schmidt, Tambor, Ultsch.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

Freiburg (Schweiz). — St. Paulus-Druckerei.